

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262038

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C09D 17/00

(21)Application number : 2000-073725

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 16.03.2000

(72)Inventor : DOI RITSUKO  
TABAYASHI ISAO

## (54) METHOD OF PRODUCING AQUEOUS PIGMENT DISPERSION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing an aqueous pigment dispersion having excellent dispersion stability and long-term storage stability.

SOLUTION: The method comprises dispersing or dissolving a copolymer resin containing at least (A) a styrene monomer and (B) a monomer component having an acid group in an organic solvent capable of dissolving the copolymer resin and water as the essential components to obtain an aqueous medium, and then dispersing a pigment with the use of a resin solution obtained by removing the organic solvent from the aqueous medium.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-262038

(P2001-262038A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 17/00

識別記号

F I

C 0 9 D 17/00

テーマコード(参考)

4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-73725(P2000-73725)

(22)出願日 平成12年3月16日(2000.3.16)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 土井 律子

埼玉県上尾市上尾村1089-307

(72)発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 4J037 DD23 FF15 FF23

(54)【発明の名称】 水性顔料分散液の製造方法

(57)【要約】

【課題】 分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散液の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも(A)スチレンモノマーと

(B)酸基を有するモノマー成分とを含む共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、該共重合樹脂を分散又は溶解させて水性媒体を得た後、有機溶剤を除去して得られた樹脂溶液を用いて顔料を分散させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも (A) スチレンモノマーと (B) 酸基を有するモノマー成分を含む共重合樹脂と顔料から成る水性顔料分散液において、(1) 共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、該共重合樹脂を分散又は溶解させて水性媒体を得る工程、

(2) (1) の水性媒体から有機溶剤を除去する工程、から得られた樹脂溶液を用いて顔料を分散させることを特徴とする水性顔料分散液の製造方法。

【請求項 2】 酸基を有するモノマー成分が水溶性付与モノマーであることを特徴とする請求項 1 記載の水性顔料分散液の製造方法。

【請求項 3】 共重合樹脂中の [(A) スチレンモノマー + (B) 酸基を有するモノマー成分] の含有率が 10 ~ 100 質量% であり、かつ、(A) スチレンモノマーと (B) 酸基を有するモノマー成分との質量比率が (A) : (B) = 9 : 1 ~ 1 : 9 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の水性顔料分散液の製造方法。

【請求項 4】 共重合樹脂の酸価が 60 ~ 300 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の水性顔料分散液の製造方法。

【請求項 5】 共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤が MEK であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の水性顔料分散液の製造方法。

【請求項 6】 前記 (1) 共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、該共重合樹脂を分散又は溶解させて水性媒体を得る工程において、アルカリ剤を併用することを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の水性顔料分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性顔料分散液の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水を主成分とする液媒体中に顔料を分散して成る水性顔料分散液は、顔料、水、有機溶剤、樹脂、アルカリ剤を配合し分散機を用いて分散処理を行うのが一般的である。例えば、顔料の分散方法としては特開平 1-204979 号公報が挙げられ、ペン先乾性に優れたインクの検討例が、また、特開平 1-249869 号公報には顔料インクを使用したインクジェット記録方式が記載されている。

【0003】 しかしながら、従来の水性顔料分散液の分散安定性は不十分であり、インクジェット記録用インクとして用いた場合、特にサーマル方式での吐出特性は満足出来るものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述した従来技術の問題点を解決し、分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散液、とりわけインクジェット記録

用インクとしたときの吐出特性に優れた水性顔料分散液の製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも (A) スチレンモノマーと (B) 酸基を有するモノマー成分を有する共重合樹脂と顔料で得られる水性顔料分散液において、樹脂と樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を用いて樹脂を分散または溶解し、この溶液から有機溶剤を除去して得られた樹脂溶液を用いて顔料を分散させることにより、分散安定性に優れた水性顔料分散液が得られることを見出した。

【0006】 すなわち本発明は、少なくとも (A) スチレンモノマーと (B) 酸基を有するモノマー成分を含む共重合樹脂と顔料から成る水性顔料分散液において、

(1) 共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、該共重合樹脂を分散または溶解させて水性媒体を得る工程、(2) (1) の水性媒体から有機溶剤を除去する工程、から得られた樹脂溶液を用いて顔料を分散させることを特徴とする水性顔料分散液の製造方法を提供するものである。

【0007】 スチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分を含む樹脂を分散又は溶解させて水性媒体とする場合には、有機溶剤を含む水溶液中ではこのような樹脂がランダムに分散又は溶解していると考えられる。この溶液から有機溶剤を除去すると、樹脂はスチレンモノマーのような非水溶性モノマーを核に水溶液中でミセル化または高分子配向を生じると考えられる。本発明では、このように樹脂をミセル化または高分子配向を生じさせることで、樹脂の顔料表面に対する吸着力、親和性を効果的に引き出し、効率良く樹脂中に顔料を取り込ませることが可能となると考えられる。このため、分散安定性、長期保存安定性に優れた水性顔料分散液を提供できるのである。

【0008】 酸基を有するモノマー成分としては水溶性モノマー成分が好ましく、例えば (メタ) アクリル酸、無水マレイン酸等が挙げられるが、本発明では、特に (メタ) アクリル酸に由来する構造を有しているものが好ましい。

【0009】 本発明による水性顔料分散液は少なくともスチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分を含む共重合樹脂であるが、樹脂の顔料への吸着力の点および顔料の分散安定性の点からすれば、共重合樹脂中の

[(A) スチレンモノマー + (B) 酸基を有するモノマー成分] の含有率が 10 ~ 100 質量% であり、かつ、(A) スチレンモノマーと (B) 酸基を有するモノマー成分との質量比率が (A) : (B) = 9 : 1 ~ 1 : 9 であることが好ましい。

【0010】 より好ましくは共重合樹脂中の [(A) スチレンモノマー + (B) 酸基を有するモノマー成分] の

含有率が50～100質量%であり、かつ、(A) スチレンモノマーと(B) 酸基を有するモノマー成分との質量比率が(A) : (B) = 9 : 1～3 : 7である。

【0011】また、長期的な保存安定性の点からは、樹脂の酸価は60～300mg KOH/gが好ましく、特に100～180mg KOH/gの範囲が好ましい。なお酸価とは、樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウム(KOH)のミリグラム(mg)数を言い、mg KOH/gで表す。

【0012】スチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分とを含む共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤は、樹脂に対して良溶媒として機能するものであり、樹脂に応じて適宜選択することができる。例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルエステル等のエステル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能である。

【0013】本発明の水性顔料分散液の製造方法においては、共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、共重合樹脂を分散又は溶解させて水性媒体を得た後、この水性媒体から有機溶剤を除去するものであるが、この除去する工程における作業効率の点、および樹脂の溶解性の点からいえば低沸点の有機溶剤が好ましく、特にMEKが好ましいのである。このような有機溶剤の含有量としては水性媒体全量に対して5質量%以上であればよく、特にMEKを用いた場合には水への溶解度は15質量%程度であるものの、本発明では水と相分離しても使用可能である。

【0014】上述のようにして得られる樹脂溶液は酸性を示すことから、通常インクとして用いる場合には、インク容器あるいはインク使用部材に対する腐食等を防止するために、樹脂溶液の一部又は全部を中和させる。このような中和操作を行うには、上述の樹脂溶液を用いて顔料を分散させて水性顔料分散液とする際にアルカリ剤を用いてもよいが、共重合樹脂を溶解可能な有機溶剤と水を必須成分として、共重合樹脂を分散又は溶解させて水性媒体を得る工程においてアルカリ剤を併用し、その後有機溶剤を除去することが好ましい。こうすることにより、共重合樹脂はスチレンモノマーのような非水溶性モノマー成分を核に水溶液中で効率良くミセル化または高分子配向を生じるのである。

【0015】酸基を有するモノマー成分を中和するアルカリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、

N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン等の塩基が使用可能である。

【0016】樹脂の酸価に対するアルカリ剤による中和率は、顔料の粒子径と分散安定性から30～200モル%相当が好ましく、特に40～120モル%が好ましい。スチレンモノマー比率、酸基を有するモノマー成分比率、アルカリ剤による中和率等は、特に上記メカニズムに大きく寄与しているものと考えられる。

【0017】樹脂の分子量範囲は特に制限はないが、重量平均分子量で、2000以上10万以下の分子量範囲が好ましい。低分子量樹脂は初期的な分散性が優れているが、長期的な保存安定性の点から4000以上が好ましく、樹脂の溶解性の点から考えると、樹脂の分子量は2万以下が好ましい。

【0018】本発明に用いられる共重合樹脂は、少なくともスチレンモノマーと酸基を有するモノマー成分を含む樹脂であるが、その他の非水溶性モノマー成分を有していても良い。このような非水溶性モノマー成分としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸アルキルエステル類およびその誘導体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸アリルエステル類およびその誘導体等が挙げられる。

【0019】本発明に用いられることのできる顔料は特に制限はなく、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばカーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料や、フタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料等が用いられる。

【0020】顔料を分散させる方法としては、公知公用の分散装置を用いることが出来る。例えば、超音波ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ローミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル、ナノマイザー等が挙げられる。

【0021】また、顔料を分散させる工程においては、必要に応じて水溶性有機溶剤を添加してもよい。このような水溶性有機溶剤の例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド類のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2ピロリドン、1,3ジメチル-2-イミダゾジノン等の含窒素複素環式ケ

トン類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコール（エチル）メチルエーテル、トリエチレングリコール（エチル）メチルエーテル類の多価アルコールの低級アルコールエーテル等が挙げられる。

【0022】これら多くの水溶性有機溶剤の中でも、顔料を樹脂と均一に分散させるためには高沸点のものが好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類が好適である。

【0023】水溶性有機溶剤の添加量は樹脂によって異なるが顔料に対して10～300質量%が好ましく、より好ましくは50～200質量%の範囲である。

【0024】このようにして製造された本発明の水溶性顔料分散液は、分散安定性に優れ、長期保存安定性に優れたものである。

【0025】なお、本発明の水溶性顔料分散液をインクとして用いる場合、特にインクジェット記録用インクとして使用する場合は、上記の高沸点の水溶性有機溶剤はインクの乾燥防止剤としても機能するものである。また、必要に応じて更に乾燥防止性や浸透性を有する有機溶剤を加えて均一に攪拌し、インクの調整後に所望の粒径のフィルターで濾過すればよい。

【0026】インクの調整は、例えば、前記乾燥防止剤や浸透性を有する有機溶剤の添加、濃度調整・粘度調整の他、pH調整剤、界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を必要に応じて添加する。

【0027】またインクにおける浸透性は、記録媒体へのインクの侵透性や記録媒体上でのドット径の調整を行うために必要な特性である。浸透性を示す水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等がある。

【0028】本発明の製造方法によって得られた水溶性顔料分散液を適宜調製することにより、オンデマンド方式、例えばピエゾ方式、サーマル方式等の公知慣用のインクジェット記録用インクに好適に使用することができ、各方式のプリンターにおいて極めて安定したインク吐出が可能となるのである。

# 【0029】

【実施例】以下実施例によって更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例中における「部」は『質量部』を表わす。

## 【0030】（水性顔料分散液の調製）

（実施例1）スチレン（77部）・アクリル酸（10部）・メタクリル酸（13部）、酸価＝150mg KOH/g、重量平均分子量7200、からなる樹脂10部にMEK10部、水酸化ナトリウム1.07部、水60部を加え攪拌した後、MEKを減圧下（70℃、150Pa）で蒸留して固形分20.0質量%を含む樹脂溶液（I）を得た。

【0031】次にこの溶液を用い、

- ・樹脂溶液（I）：20部
- ・カーボンブラック#45L（三菱化学株式会社製）：10部
- ・ジエチレングリコール：20部
- ・精製水：10部
- ・ジルコニアビーズ（1.25mm径）：400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて4時間攪拌を行い水性顔料分散液（II）を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径を日機装（株）社製MICROTRAC 粒度分析計9230UPAで測定したところ、85nmであった。この水性顔料分散液（II）は60℃、72時間の加速安定性試験後も粒径変化、沈降物は認められなかった。

【0032】（実施例2）スチレン（50部）・アクリル酸（10部）・メタクリル酸（13部）・ブチルアクリレート（27部）、酸価149mg KOH/g、重量平均分子量13100、からなる樹脂10部にMEK10部、水酸化ナトリウム1.06部、水60部を加え攪拌した後、MEKを減圧下（70℃、150Pa）で蒸留して固形分18.0質量%を含む樹脂溶液（III）を得た。

【0033】次にこの溶液を用い、

- ・樹脂溶液（III）：28部
- ・カーボンブラック#45L：10部
- ・ジエチレングリコール：20部
- ・ジルコニアビーズ（1.25mm径）：400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて3時間攪拌を行い水性顔料分散液（IV）を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は88nmであった。この水性顔料分散液（IV）は60℃、72時間の加速安定性試験後も粒径変化、沈降物は認められなかった。

【0034】（実施例3）スチレン（38.5部）・アクリル酸（10部）・メタクリル酸（13部）・エチルメタクリレート（38.5部）、酸価＝151mg KOH/g、重量平均分子量6600、からなる樹脂10部にMEK10部、水酸化ナトリウム1.08部、水60部を加え攪拌した後、MEKを減圧下（70℃、150Pa）で蒸留して固形分18.0質量%を含む樹脂溶液（V）を得た。

0 Pa) で蒸留して固形分18.0質量%を含む樹脂溶液(V)を得た。

【0035】次にこの溶液を用い、

- ・樹脂溶液(V) : 28部
- ・カーボンブラック#45L : 10部
- ・ジエチレングリコール : 20部
- ・精製水 : 12部
- ・ジルコニアビーズ(1.25mm径) : 400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて4時間攪拌を行い水性顔料分散液(VI)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は80nmであった。この水性顔料分散液(VI)は60°C、72時間の加速安定性試験後も粒径変化、沈降物は認められなかった。

【0036】(比較例1) 実施例1において、MEKの減圧蒸留工程を行わずにMEKを含有した樹脂溶液(VI)を得た後、実施例1と同工程で水性顔料分散液(VII)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は91nmであった。この水性顔料分散液(VII)は60°C、72時間の加速安定性試験後にわずかに沈降物が認められた。

【0037】(比較例2) アクリル酸(10部)・メタクリル酸(13部)・メチルメタクリレート(47部)・エチルメタクリレート(30部)、酸価=149mg KOH/g、重量平均分子量6900、からなる樹脂10部にMEK10部、水酸化ナトリウム1.06部、水60部を加え攪拌した後、MEKを減圧下(70°C、150Pa)で蒸留して固形分19.0質量%を含む樹脂溶液(IX)を得た。

【0038】次にこの溶液を用い、

- ・樹脂溶液(IX) : 26部
- ・カーボンブラック#45L : 10部
- ・ジエチレングリコール : 20部

・精製水 : 14部

・ジルコニアビーズ(1.25mm径) : 400部

の組成の仕込みを行った後、ペイントシェーカーを用いて4時間攪拌を行い水性顔料分散液(X)を得た。この水性顔料分散液の体積平均粒径は160nmであった。この水性顔料分散液(X)は60°C、72時間の加速安定性試験後、凝集物、沈降物が認められた。

【0039】(インクの調製) 実施例1及び比較例1で得られた水性顔料分散液(II)、(VIII)各20部に、それぞれグリセリン10部、プロピルプロピレングリコール5部、精製水65部を加え混合した後、0.5μmメンブランフィルタでろ過し、インクジェット記録用の水性顔料インク(II)、(VIII)とした。得られたこれらの水性顔料インクは凝集もなく良好な分散性を示した。これらの水性顔料インクを60°C、72時間で加速安定性試験を行ったところ、水性顔料インク(II)では粒径変化、沈降物は認められなかったが、水性顔料インク(VIII)では沈降物が認められた。また、サーマル方式インクジェットプリンタ(ENCAD社製ノバジェットプロ36)を用いた印刷試験では、水性顔料インク(II)では製造直後および加速安定性試験後のいずれのインクでも、ノズル目詰まりはなく安定しており、良好な画像が得られたが、加速安定性試験後の水性顔料インク(VIII)では、吐出は不安定で均一性に劣る画像であった。

【0040】

【発明の効果】本発明の水性顔料分散液の製造方法によれば、分散安定性、長期保存安定性に優れたインクを提供可能であり、水性インク、記録液等に好適に用いることができる。また、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散液は筆記具、他の一般的な印刷方法、水性塗料等の色材としても使用可能である。